



JP57-067681

**Full Translation of JP57-067681**

1. Title of the Invention    Ultraviolet Absorber

2. Claim

An ultraviolet absorber comprising a titanium dioxide coated with organosilicone and/or organotitanium in which most of titanium dioxide is particles of a size within a range of 0.01-0.1  $\mu$ m and the surface of the particle is coated with organosilicone and/or organotitanium of 0.1-5 % as fine powder titanium dioxide weight reference.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to an ultraviolet absorber using fine powder titanium dioxide.

An ultraviolet absorber is normally used in an organic synthetic series in various fields. However, for example, thermal stability and weather protection at the time of molding a plastic compound of a molded product are not sufficient, or its use is limited from a safety and sanitary field.

Since the titanium dioxide has a high refractive index, it is used as excellent white pigment in many fields, while since it has specific absorbency to an ultraviolet ray and excellent thermal stability and safety and sanitary fields, the use as the ultraviolet absorber is recently noted. For example, applications to a plastic packaging material of food and medical drugs, a plastic coating material of facility farm and garden, cosmetics such as anti-sunburn, etc. are tried. However, the characteristics of the titanium dioxide applied to the use of such fields are entirely different from the case for the pigment. Visible light wavelength region is substantially entirely transmitted to be necessary to hold the transparency of the plastic material and cosmetic base material, and can absorb selectively the ultraviolet ray or particularly near ultraviolet wavelength region. Various proposals have been heretofore done for the development of the titanium dioxide having such characteristics, but there are not little problems required to be still solved.

An object of the present invention is to provide an ultraviolet absorber using transparent fine powder titanium dioxide which improves ultraviolet absorbing

performance. Knowledge which can give high ultraviolet absorbance without impairing the transparency of the dispersing medium in various type compound dispersion of fine powder titanium dioxide coated with specific organic compound on the surface of particles of the titanium dioxide having a specific particle size, such as the packaging material, coating material, cosmetics, etc.

More particularly, the present invention is an ultraviolet absorber comprising a titanium dioxide coated with organosilicone and/or organotitanium in which most of titanium dioxide is particles of a size within a range of 0.01-0.1  $\mu$  m and the surface of the particle is coated with organosilicone and/or organotitanium of 0.1-5 % as fine powder titanium dioxide weight reference.

In the ultraviolet absorber of the present invention, the crystal type of titanium dioxide is rutile type, anatase type or their mixture, and rutile type is advantageous in fields of ultraviolet absorbency and weatherability. The particle size of titanium dioxide of 80 to the entirety is in a range of 0.01-0.1  $\mu$  m or preferably 0.01-0.05  $\mu$  m. The particle size smaller range than this range has an easy aggregation in the compound dispersion series to cause the ultraviolet absorbency to be lowered. The particle size larger than this range makes the compound dispersion series to be non-transparent, and undesired.

In the ultraviolet absorber of the present invention, the surface of the particle of the fine powder titanium dioxide is coated with the organosilicone and/or organotitanium. The coating amount is 0.1-5 %, or preferably 0.2-3 %, or further preferably 0.5-2. % in terms of titanium dioxide weight reference in both the cases of single and combination of the both. If the coating amount is excessively less than this range, it becomes difficult to improve the ultraviolet absorbing performance. If excessively more, the effect in response to the amount cannot be expected, and not economical.

As the organosilicone of the present invention, there are siloxane series such as alkylpolysiloxane, alkylarylpolysiloxane, alkylhydrodiene polysiloxane; and silane coupling agent such as alkyltrimethoxysilane,  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane,  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, etc. As organotitanium, there are titanium coupling agent such as isopropyltr(diocetylepyrophosphate)titanate,

isopropyltriisostearoyl titanate, isopropyltrimethacrylisostearoyl titanate, isopropyltri(dioctylphosphate) titanate, etc.

In the ultraviolet absorber of the present invention, the surface of the particle may be coated with inorganic oxide such as aluminum, silicon, or inorganic hydrate oxide in addition to organosilicone and/or organotitanium. In this case, the coating amount is 0.1-6 % or preferably 0.5-4 % in terms of the titanium dioxide weight reference as an oxide of alumina, silica, etc., This can bring about further preferable result for the weather protection, etc.

The ultraviolet absorber of the present invention has large capability of absorbing selectively the ultraviolet ray without impairing the transparency of the compound dispersion series. Also, its dispersibility is excellent, and compounding with the dispersing medium can be facilitated. Incidentally, in general, the smaller the size of the particle of the ultraviolet absorber is, the stronger the activity becomes. When the titanium dioxide is blended in a resin, etc., a tendency of optically deteriorating the resin is strong. However, even if the ultraviolet absorber of the present invention is fine titanium dioxide particle, its activity can be suppressed sufficiently.

The ultraviolet absorber of the present invention has sufficient transparency and ultraviolet absorbency, and is hard to bring about discoloring, deteriorating of the resin of the compound dispersion series. Therefore, the ultraviolet absorber can be used for various uses with the desired characteristics. Particularly, the ultraviolet absorber is very effective for prevention of rancidity, a change of properties, etc. of a plastic packaging material of in food, medical drug, a heat insulation, weather protection of a plastic surface coating material for a farm and a garden, a skin protective effect of an anti-sunburn cosmetics. Normally, it is suitable to compound 0.1-10 % of resin weight reference, 1-15 % of resin weight reference, and 1-25 % of weight reference of cosmetic base. Incidentally, in the plastic packaging material and a surface coating material, even if various types of resins are kneaded at the molding time, or blended with paint or ink, etc., and coated, printed, and can be compounded.

Fine powder titanium dioxide of coating treatment can be produced by various methods. For example, the fine powder titanium dioxide as a base is produced by a dry type method with vapor-phase hydrolysis in oxygen hydrogen flame of titanium

tetrachloride in industry, and a wet type method as follows relatively easily.

- (1) In a first step, acid aqueous solution of titanium is hydrolyzed to obtain non-aggregate titanic acid. That is, hydrochloric acid aqueous solution, sulfate acid aqueous solution of titanium is (a) neutrally hydrolyzed, washed to obtain orthotitanic acid. Or, non-aggregate titanic acid for nucleating product obtained by a method described in Japanese Patent No. 145107 specification. (b) hot hydrolyzed, washed and, as needed, basic acid or its salt is added, deswelled, and, as needed, neutralized, and washed to obtain non-aggregate methatitanic acid. In this case, as needed, the nucleating product in the paragraph (a) is used sometimes further preferable.
- (2) Non-aggregate titanic acid is dried, and then baked at 300-800° C or desirably 400-750° for 0.5-10 hours. When the baking temperature is lower than the previous range, the quality easily becomes unstable, and its molding processibility is impaired. On the other hand, when higher than the previous range, the titanium dioxide particles are rigidly sintered, or grown to roughly large particles of 0.1  $\mu\text{m}$  or more, and the fine powder titanium dioxide to be the object of the present invention cannot be obtained. As needed, at the baking time, phosphorus compound, aluminum compound, starch, etc., may be present as a sintering preventing agent.
- (3) Then, baked titanium dioxide is pulverized to obtain fine powder titanium dioxide having a particle size of 0.01-0.1  $\mu\text{m}$ . The pulverizing may be by dry type and wet type, and both may be combined. Thus, fine powder titanium dioxide base is obtained. For example, first rough pulverizing is performed in dry type, and thereafter may be finely pulverized in wet type. The dry pulverizing can be performed by a pulverizer, roller mill, etc., The wet type pulverizing can be performed by a sand mill, a ball mill, a vibration mill. By this pulverizing, 80 % or more or desirably substantially entirety of the particles is 0.01-0.1  $\mu\text{m}$ , or further desirably, substantially entirety is 0.01-0.06  $\mu\text{m}$  is made to fine powder titanium dioxide base of their sizes.

Incidentally, when the wet pulverizing or thereafter soluble aluminum compound, silicon compound, etc., is added to the titanium dioxide slurry, and further an acid or an alkali is added, and their hydrate oxide, or oxide may be coated with 0.1-8 % of titanium oxide weight reference on the surface of the particle of the titanium

dioxide, and the weather protection is further made desired.

The fine powder titanium dioxide base obtained as described above is cleaned and dried as needed, then the surface of the titanium dioxide particle is coated with the organosilicone and/or organotitanium of 01-5 % in terms of the titanium dioxide weight reference. This coating can be performed by mixing the fine powder titanium dioxide base uniformly with the organosilicone and/or organotitanium by a high shearing force mixer, such as a Henshel mixer, a super-mixer, etc., or adding the organosilicone, titanium coupling agent by a fluid energy pulverizer, such as a micronizer, a jet mill, etc., in the case of finish pulverizing. Incidentally, when processed by the high shearing force mixer, it is desired to finish pulverize the fine powder titanium dioxide base by a fluid energy pulverizer.

Examples and comparison example according to the present invention will be shown below.

#### Example 1

Sodium hydroxide is added to titanium tetrachloride solution in an amount corresponding to 1.0 chlorine atom equivalent per on3 molecule of titanium tetrachloride, partially neutralized, and then diluted with water to  $\text{TiO}_2$  of 30 g/l of titanium tetrachloride solution. This solution is heated at  $90^\circ\text{C}$  for 10 min., then added with sodium hydride solution to neutralize titanium tetrachloride solution, and obtained titanium dioxide hydrate oxide is filtered and cleaned. This hydrate oxide of titanium dioxide is baked at  $650^\circ\text{C}$  for 1 hour, roughly pulverized by a pulverizer to aqueous slurry of 30 % of  $\text{TiO}_2$ . Titanium oxide obtained here has a rutile type crystal. Then, the slurry is wet pulverized by a sand mill to fine powder slurry having a particle size of  $0.01\text{-}0.1\ \mu\text{m}$ . Then, the fine powder slurry is filtered, washed, dried, and further finish pulverized by micronizer, obtained fine powder titanium oxide is mixed with 1 % of dimethylpolysiloxane in terms of titanium dioxide weight reference by Henshel mixer to coat the dimethylpolysiloxane on the surface of the titanium dioxide.

The fine powder titanium dioxide of 2 g obtained by the process as described above is preliminarily mixed together with low density polyethylene (Simikasen F-702-3, Sumitomo Chemistry Co., Ltd) of 200 g and a zinc stearate of 0.2 liter by a V type mixer. This preliminary mixture is extrusion kneaded by an extruder at  $145^\circ\text{C}$ ,

and this is made to a film by an inflation unit (thickness of 35-45  $\mu\text{m}$ ). The transmittance of the light (wavelength of 300-600  $\text{m}\mu$ ) of the obtained film is measured by a multiconvertible spectrophotometer (made of Shimadzu Manufacturing Co., Ltd.), and the result of Fig. 2 is obtained. Fig. 1 shows a wavelength ( $\text{m}\mu$ ) at abscissa axis and the transmittance (%) at ordinate axis. In the Example 1, in the range of the wavelength of 300-400  $\text{m}\mu$ , the shielding effect of the ultraviolet ray is large, and as the wavelength is increased, the transmittance of the visible light is raised, and the transparency is raised.

#### Comparison Example

In the Example 1, the fine powder titanium dioxide is obtained by treating similarly to those in the Example 1 except the dimethylpolysiloxane is not coated. This is formed to the film similarly to the Example 1, and the transmittance of the light is measured. The result is shown in Fig. 1.

#### Example 2

Aqueous solution of the titanium dioxide is heated, and hydrolyzed. The aggregate hydrate oxide of the obtained titanium dioxide is made to an aqueous slurry of  $\text{TiO}_2$  of 25 wt%. This slurry is neutralized to a pH of 7 with ammonia water, and thereafter filtered, and cleaned to remove a sulfuric acid root. Then, 35% hydrochloric acid is added to the cake of this titanium dioxide to a pH of 1.5, deglued, and then neutralized to a pH of 7 with ammonia water. This is filtered, cleaned, dried at  $110^\circ\text{C}$ ., further baked at  $750^\circ\text{C}$  for 1 hour, then roughly pulverized by a valverizer to an aqueous slurry of  $\text{TiO}_2$  of 25 wt%. Incidentally, the titanium dioxide obtained here has an anatase type crystal. After a dispersing agent is added to this, the mixture is pulverized by a sand mill, to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in terms of  $\text{TiO}_2$  weight reference, and sodium aluminate solution corresponding to 4 % is added. Thereafter, sulfuric acid is added to be neutralized, and a hydrate oxide of aluminum is deposited on the surface of the titanium dioxide. This is filtered, cleaned, dried, further finish pulverized by a micronizer, then mixed with isopropyltri(diethylpyrophosphate)titanate (KR-36S, made of Kenrich Petrochemical Co.) of 1 % in terms of the titanium dioxide weight reference by the Henshel mixer, and an isopropyltri(diethylpyrophosphate)titanate is coated on the surface of the titanium dioxide.

The thus obtained fine powder titanium dioxide of 2 g is treated similarly to

Example 1 to form a film, and the transmittance of the light is measured. The result is shown in Fig. 2.

#### Comparison Example 2

In the Example 2, the similar treatment is achieved except that an isopropyltri(dioctylpyrophosphate)titanate is not coated, and fine powder titanium dioxide is obtained. This is treated similarly to the Example 1 to form a film, and the transmittance of the light is measured. The result is shown in Fig. 2.

#### Example 3

Instead of the dimethylpolysiloxane of the Example 1, the similar treatment is performed except that methylhydrodiene polysiloxane(KF-99, made of Shinetsu Silicon Co., Ltd.),  $\gamma$ -methacryloxypropyletrimethoxysilane, isopropyltriisostearoyl titanate (KR-TTB, made of Kenrich Petrochemical Co.) are coated by 1 wt% to the titanium dioxide, and the measured results obtains the same ultraviolet absorption curve substantially similar to the Example 1 are obtained.

#### 4. Simple Description of the Drawings

The drawings show graphs showing the relationship between the wavelength and the transmittance, Fig 1 shows the case of the comparison with the Example 1, and Fig. 2 shows the case of the comparison with the Example 2.

Fig. 1

Transmittance

Comparison Example 1

Example 1

Wavelength

Fig. 2

Transmittance

Comparison Example  $\neq$  2

Example  $\neq$  2

Wavelength

- End of file

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭57-67681

③ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 3/00  
// C 09 C 1/36

識別記号  
1 0 4

庁内整理番号  
6526-4H  
7102-4J

④ 公開 昭和57年(1982)4月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤ 紫外線吸収剤

⑥ 特 願 昭55-143424  
⑦ 出 願 昭55(1980)10月14日  
⑧ 発 明 者 松長衛  
四日市市采女町167番地の1  
⑨ 発 明 者 宇佐美輝雄

⑩ 発 明 者 四日市市桜台一丁目13番地の10  
二又秀雄  
⑪ 出 願 人 四日市市笹川九丁目15番地の21  
石原産業株式会社  
大阪市西区江戸堀1丁目3番22号

明 細 書

1. 発明の名称 紫外線吸収剤

2. 特許請求の範囲

実質的に二酸化チタンであつて、その大部分が0.01~0.1 $\mu$ の範囲内の大きさの粒子であり、該粒子表面が二酸化チタン重量基準で0.1~5%のオルガノシリコン及び(又は)オルガノチタンで被覆されている微粉末二酸化チタンであることを特徴とする紫外線吸収剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は微粉末二酸化チタンを使用する紫外線吸収剤に関する。

紫外線吸収剤は、通常、有機合成系のものが種々の分野で使用されているが、例えばプラスチック配合物での成形時の熱安定性や成形物の耐候性が十分でなかつたり、また安全衛生面からもその使用が制限される場合が少なくない。

二酸化チタンは高い屈折率を有するところから優れた白色顔料として多くの分野で使用され

ているが、一方、紫外線に対して特有の吸収性を有することまた熱安定性や安全衛生面でも優れているところから、近年紫外線吸収剤としての利用が注目されている。例えば食品や医薬品などのプラスチック包装材、施設農園芸用のプラスチック被覆材、日焼け止め用等の化粧料などへの適用が試みられつつある。しかしながらこのような分野の用途に適用される二酸化チタンの特性は顔料用の場合と全く異なり、可視光波長域を実質的全体透過してプラスチック素材や化粧料基材の透明性を保持するものであるとともに、紫外線帯に近紫外波長域を選択的に吸収しうるものであることが必要とされている。従来からこのような特性の二酸化チタンの開発について種々の提案がなされているが、その実用化には未だ解決を要する問題が少なくない。

本発明は特に紫外線吸収性能の改善された透明性微粉末二酸化チタンを使用する紫外線吸収剤の提供を目的とするものであつて、特定粒径の二酸化チタンの粒子表面を特定の有機化合物



で被覆した微粉末二酸化チタンが前記包装材料、被覆材、化粧料などの各種配合分散系において、分散媒体の透明性を損なうことなく、しかも、高度の紫外線吸収能を付与しうることの知見を得て、完成したものである。

すなわち本発明は、実質的に二酸化チタンであつて、その大部分が $0.01 \sim 0.1 \mu$ の範囲内の大きさの粒子であり、該粒子表面が二酸化チタン重量基準で $0.1 \sim 5\%$ のオルガノシリコン及び(又は)オルガノチタンで被覆されている微粉末二酸化チタンであることを特徴とする紫外線吸収剤である。

本発明の紫外線吸収剤において、二酸化チタンの結晶形はルチル形、アナターズ形或はそれらの混合物のいずれをも使用しうるが、ルチル形の方が紫外線吸収性、耐候性の面などより有利である。二酸化チタンの粒径は、その粒子の $80\%$ 以上、望ましくは実質的に全部が $0.01 \sim 0.1 \mu$ 、更に望ましくは実質的に全部が $0.01 \sim 0.05 \mu$ の範囲内の大きさの微粉末状のものであ

びトリメトキシシランなどのシランカップリング剤が挙げられる。また、オルガノチタンとしては、イソプロピルトリ(ジオクテルピロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクテルピロホスフェート)チタネートなどのチタンカップリング剤が挙げられる。

なお、本発明の紫外線吸収剤は、粒子表面がオルガノシリコン及び(又は)オルガノチタン被覆のほかに、さらにアルミニウム、ケイ素などの無機酸化物或は無機水和酸化物で被覆されていてもよい。この場合その被覆量はアルミナ、シリカなどの酸化物として二酸化チタン重量基準でそれぞれ $0.1 \sim 8\%$ 好ましくは $0.5 \sim 4\%$ が適当である。このものは耐候性などに一層好ましい結果をもたらしうる。

本発明の紫外線吸収剤は、配合分散系での透明性を損なうことなく紫外線を選択的に吸収する能力の大きいものである。また、分散性も優

る。この範囲より小さいものは、配合分散系において凝集し易くなり、紫外線吸収能を低下させる原因となる。また大きいものは、配合分散系を不透明化するので望ましくない。

本発明の紫外線吸収剤は微粉末二酸化チタンの粒子表面がオルガノシリコン及び(または)オルガノチタンで被覆されている。被覆量は、それぞれ単独の場合及び両者を組み合わせる場合共に、二酸化チタン重量基準でそれぞれを $0.1 \sim 5\%$  好ましくは $0.2 \sim 3\%$ 更に好ましくは $0.5 \sim 2\%$ の範囲内である。被覆量がこの範囲より少なくなり過ぎると紫外線吸収能を向上させるのが困難となる。また多過ぎてもその意に及ばない効果が期待できず、経済的でない。

本発明においてオルガノシリコンとしては、アルキルポリシロキサン、アルキルアリール(Aryl)ポリシロキサン、アルキルハイドロジェンポリシロキサンなどのシロキサン類、アルキルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロ

れており、分散媒体への配合も容易に行なうことができる。なお一般的に二酸化チタンはその粒子の大きさが小さくなる程その活性が強くなり、樹脂などと配合した場合にその樹脂を光劣化させる傾向が強いが、本発明の紫外線吸収剤は、微細な二酸化チタン粒子であるにもかかわらずそれらに対する活性も十分抑制されたものである。

本発明の紫外線吸収剤は、充分な透明性及び紫外線吸収性を有し、また配合分散系の樹脂の変色、劣化も生じにくい。したがって、このような特性が求められる各種用途に使用しうるものであるが、特に食品や医薬品のプラスチック包装材料における酸敗、変質などの防止、農薬用プラスチック表面被覆材における保水性や耐候性、日焼け止め化粧料における皮膚保護効果など甚だ有効なものであるが、通常、それぞれ、樹脂重量基準で0.1～10%、樹脂重量基準で1～15%、化粧料基剤の重量基準で1～25%配合するのが適当である。なおプラスチック包装材や表面被覆材においては、各種の成形用樹脂の成形時に練込んでも、或は塗料やインクなどに配合して塗布したり、印刷したりして配合することができる。

本発明の紫外線吸収剤の被覆処理微粉末二酸化チタンは、種々の方法によつて製造することができる。例えばベースとなる微粉末二酸化チタンは工業的には四塩化チタンの水素炎中で

は、二酸化チタン粒子同士が強固に焼結したり、0.1 $\mu$ 以上の粗大粒子にまで成長したりして本発明の目的とする微粉末二酸化チタンが得られなくなる。なお必要に応じて前記焼成時にリン化合物、アルミニウム化合物、炭粉などを焼結防止剤として存在させることもできる。

- (3) 次に、焼成された二酸化チタンを初碎して粒径0.01～0.1 $\mu$ の微粉末二酸化チタンをうる。粉砕は乾式粉砕、湿式粉砕のいずれの手法でもよく、また両手法を適宜組み合わせることもできる。例えば、まず粗粉砕を乾式で行ない、その後湿式粉砕してもよい。乾式粉砕はバルベライザー、ローラーミルなどで行なうことができる。また湿式粉砕はサンドミル、ボールミル、振動ミルなどで行なうことができる。この粉砕により、その粒子の80%以上、望ましくは実質的に全部が0.01～0.1 $\mu$ 、更に望ましくは実質的に全部が0.01～0.05 $\mu$ の範囲内の大きさの微粉末二酸化

或は四塩化チタンの気相酸化分解などの気相加水分解による乾式法によつてもよいが以下のような湿式法によつて比較的容易に製造することができる。まず

- (1) オー工程はチタンの酸性水溶液を加水分解して非晶集チタン酸をうる。すなわちチタンの塩酸性水溶液、硫酸酸性水溶液などを、(1)中和加水分解し、洗浄してオルソチタン酸をうる。或は例えば日本特許第145107号明細書記載の方法によつて得られるような成核物用の非晶集チタン酸であつてもよい。(2)加熱加水分解し、洗浄、必要に応じて例えば一塩基酸又はその塩を加えて解離し必要に応じて中和、洗浄して非晶集メタチタン酸をうる。なおこの際必要に応じて前記(1)項の成核物を使用すると一層好ましい場合がある。
- (2) 非晶集チタン酸は乾燥後、300～800℃望ましくは400～750℃で0.5～10時間焼成する。焼成温度が前記範囲より低いと品質が不安定になり易く、また成形加工性を損なつたりする。一方前記範囲より高い場合に

チタンベースとする。

なお、前記湿式粉砕の焼成はその後で、二酸化チタンスラリーに、例えば可溶性アルミニウム化合物、ケイ素化合物などを添加し、更に酸又はアルカリを添加して二酸化チタン粒子表面上にそれらの水和酸化物、或は酸化物を二酸化チタン重量基準で0.1～8%被覆してもよく、耐候性などのが一層望ましいものとすることができる。

以上のようにして得られた微粉末二酸化チタンベースを必要に応じて洗浄乾燥した後該二酸化チタン粒子の表面に二酸化チタン重量基準で0.1～5%の前記オルガノシリコン及び(または)オルガノチタンを被覆する。この被覆は、前記微粉末二酸化チタンベースをヘンシエルミキサー、スーパーミキサーなどの高剪断力混合機でオルガノシリコン、オルガノチタンと均一に混合したり、マイクロナイザー、ジェットミルなどの流体エネルギー粉砕機で前記微粉末二酸化チタンベースを仕上げ粉砕する際にオルガ

ノシリコン、チタンカップリング剤を添加して行なうことができる。なお、高剪断力混合機で処理する場合は、予め微粉末二酸化チタンペースを流体エネルギー粉砕機で仕上げ粉砕するのが望ましい。

以下に本発明に係る実施例及び比較例を示す。  
実施例 1

四塩化チタン溶液に水酸化ナトリウムを該四塩化チタンの1分子につき10塩素原子当量に相当する量を加えて部分中和したあと、水で希釈して $TiO_2$ として30g/lの四塩化チタン溶液とした。この溶液を90℃で10分間加熱し、引続いて水酸化ナトリウム溶液を添加して四塩化チタン溶液を中和し、得られた二酸化チタン水和酸化物をろ過洗浄した。次にこの二酸化チタンの水和酸化物を650℃で1時間焼成した後バルベライザーで粗粉砕して $TiO_2$ 30%の水性スラリーとした。なお、ここで得られた二酸化チタンはルテル形の結晶を有していた。その後前記スラリーをサンドミルで微式粉砕して粒

径0.01~0.1 $\mu$ の微粉末スラリーとした。引続いてろ過、洗浄、乾燥し、さらにマイクロナイザーで仕上げ粉砕した後得られた微粉末二酸化チタンをヘンシエルミキサーで該二酸化チタン重量基準で1%のジメチルポリシロキサン(8H-200、トーレスリコン製)と混合して二酸化チタンの表面にジメチルポリシロキサンを被覆した。

以上のように処理して得られた微粉末二酸化チタン2gを低密度ポリエチレン(スミカセンP-702-3、住友化学製)200g及びステアリン酸亜鉛0.2gと共にV型ミキサーで予備混合した。この予備混合物をエクストルーダーで1450℃にて押出混練し、このものをインフレーション装置でフィルム(厚さ35~45 $\mu$ )とした。得られたフィルムの光(波長300~600nm)の透過率をマルチコンバーチブル分光光度計(島津製作所製)で測定してオ1図の結果を得た。オ1図は横軸に波長(nm)を、縦軸に透過率(%)を示し、実施例1は波長300

~400nmの範囲では紫外線の遮断効果が大きく、波長が大きくなるにつれて可視光域の透過率が上昇し透明性が高くなることを示している。  
比較例 1

実施例1において、ジメチルポリシロキサンを被覆しないこと以外は同様に処理して微粉末二酸化チタンを得た。このものを実施例1と同様にフィルムとし、光の透過率を測定した。その結果はオ1図の通りであつた。

#### 実施例 2

硫酸チタンの水溶液を加熱して加水分解し、得られた二酸化チタンの凝集性水和酸化物を $TiO_2$ 25重量%の水性スラリーとし、このスラリーをアンモニア水でpH7に中和し、その後ろ過、洗浄して硫酸根を除去した。次にこの二酸化チタンのケーキに35%塩酸を加えてpH1.5として解凝処理を行なった後、アンモニア水でpH7に中和した。これをろ過、洗浄して110℃で乾燥し、更に750℃で1時間焼成した後バルベライザーで粗粉砕して $TiO_2$ 25重量%の水

性スラリーとした。なお、ここで得られた二酸化チタンはアナターズ形の結晶を有していた。この中に分散剤を添加した後サンドミルで粉砕し、 $TiO_2$ 重量基準で2.5%として4%に相当するアルミン酸ナトリウム溶液を添加した。その後硫酸を添加して中和し、二酸化チタンの表面にアルミニウムの水和酸化物を沈着させた。このものをろ過、洗浄、乾燥し、さらにマイクロナイザーで仕上げ粉砕した後ヘンシエルミキサーで該二酸化チタン重量基準で1%のイソプロピルトリ(ジオクチルピロホスフェート)チタネート(KR-388、ケンリツチベトロケミカル社製)と混合して二酸化チタンの表面にイソプロピルトリ(ジオクチルピロホスフェート)チタネートを被覆した。

このようにして得られた微粉末二酸化チタン2gを実施例1と同様にしてフィルムをつくり、光の透過率を測定した。その結果をオ2図に示す。

#### 比較例 2

実施例2において、イソプロピルトリ(ジオクチルビシロホスフェート)チタネートを被覆しないこと以外は同様に処理して微粉末二酸化チタンを得た。このものを実施例1と同様にしてフィルムをつくり、光の透過率を測定した。その結果をオ2図に示す。

示し、オ2図は実施例2と対比例の場合を示すものである。

特許出願人

石原産業株式会社

#### 実施例3

実施例1のジメチルポリシロキサンに代えて、メチルヒドロジエンポリシロキサン(KEP-99、信越シリコン製)、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート(KEP-TTB、ケンリツチベトロケミカル社製)を二酸化チタンに対しそれぞれ各1重量%を被覆すること以外は同様に処理して光の透過率を測定した結果、それぞれ実施例1とほぼ同じ紫外線吸収曲線が得られた。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は波長に対する透過率の関係を示すグラフであり、オ1図は実施例1と対比例の場合を



